



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 359 123

A2

us, 4,957,841

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 89116533.4

⑭ Int. Cl.<sup>5</sup>: G03G 9/097, C09B 67/20,  
C09B 41/00, C09B 63/00,  
G03G 9/09

⑯ Anmeldetag: 07.09.89

Ein Antrag gemäss Regel 88 EPÜ auf  
Berichtigung der Beschreibung, in die  
versehentlich Seiten eines anderen Falles  
eingeschlossen sind, liegt vor. Über diesen  
Antrag wird im Laufe des Verfahrens vor der  
Prüfungsabteilung eine Entscheidung getroffen  
werden (Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-V,  
2.2).

⑮ Priorität: 15.09.88 DE 3831384

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
21.03.90 Patentblatt 90/12

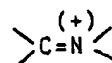
⑰ Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE FR GB IT LI

⑱ Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
Postfach 80 03 20  
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

⑲ Erfinder: Macholdt, Hans-Tobias, Dr.  
Waldstrasse 20  
D-6100 Darmstadt(DE)  
Erfinder: Sieber, Alexander, Dr.  
Wartburgstrasse 76  
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)  
Erfinder: Schul, Franz  
Siegener Strasse 42  
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)  
Erfinder: Deubel, Reinhold, Dr.  
Gelerfeld 64  
D-6232 Bad Soden am Taunus(DE)

⑳ Verfahren zur gezielten Beeinflussung des triboelektrischen Effektes von Azopigmenten.

㉑ Verfahren zur gezielten Beeinflussung des triboelektrischen Effekts von Azopigmenten in elektrophotographischen Tonern oder Entwicklern oder in Pulvern zur Oberflächenbeschichtung, indem man den Azopigmenten bei der Kupplungsreaktion, bei der Verlackung oder beim Finish mindestens eine salzartige, kationische Verbindung, deren positiv geladenes Zentrum ein Stickstoff-, Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom oder die Gruppe



EP 0 359 123 A2

ist, zusetzt und Verwendung solcher Azopigmente zur Herstellung von Tonern oder Entwicklern, die zum elektrophotographischen Kopieren bzw. Vervielfältigen von Vorlagen oder zum Drucken von elektronisch, optisch oder magnetisch gespeicherten Informationen oder im Colorproofing eingesetzt werden, oder Verwendung solcher Azopigmente zur Herstellung von Pulvern oder Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk eingesetzt werden.

**Verfahren zur gezielten Beeinflussung des triboelektrischen Effektes von Azopigmenten**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur gezielten Beeinflussung des triboelektrischen Effektes von Azopigmenten, insbesondere von verlackten Azopigmenten (d.h. Metallsalzen von Azopigmenten), in elektrophotographischen Tonern oder Entwicklern oder in Pulvern zur Oberflächenbeschichtung durch Zusatz von speziellen salzartigen kationischen Verbindungen bei der Kupplungsreaktion, bei der Verlackung (Metallsalzbildung) oder beim Finish, sowie die Verwendung der mit den salzartigen, kationischen Verbindungen versehenen Azopigmente zur Herstellung von Tonern oder Entwicklern, die zum elektrophotographischen Kopieren bzw. Vervielfältigen von Vorlagen oder zum Drucken von elektronisch, optisch oder magnetisch gespeicherten Informationen oder im Colorproofing sowie zur Herstellung von Pulvern oder Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus Metall, Holz, Kunststoffen, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterialien, Papier oder Kautschuk dienen, eingesetzt werden.

Bei elektrophotographischen Aufzeichnungsverfahren wird auf einem Photoleiter ein "latentes Ladungsbild" erzeugt. Dies erfolgt beispielsweise durch Aufladung des Photoleiters durch eine Corona-Entladung und anschließende bildmäßige Belichtung der elektrostatisch aufgeladenen Oberfläche des Photoleiters, wobei durch die Belichtung der Ladungsabfluß zur geerdeten Unterlage an den belichteten Stellen bewirkt wird. Anschließend wird das so erzeugte "latente Ladungsbild" durch Aufbringen eines Toners entwickelt. In einem darauffolgenden Schritt wird der Toner vom Photoleiter auf beispielsweise Papier, Textilien, Folien oder Kunststoff übertragen und dort beispielsweise durch Druck, Strahlung, Hitze oder Lösungsmitteleinwirkung fixiert. Der benutzte Photoleiter wird anschließend gereinigt und steht für einen neuen Aufzeichnungsvorgang zur Verfügung.

In zahlreichen Patentschriften wird die Optimierung von Tonern beschrieben, wobei u.a. der Einfluß des Tonerbindemittels (Variation von Harz/Harzkomponenten oder Wachs/Wachskomponenten), der Einfluß von Steuermitteln oder anderen Zusatzstoffen oder der Einfluß von Carriern (bei Zweikomponentenentwicklern) und Magnetpigmenten (bei Einkomponentenentwicklern) untersucht wurden (US-PS 2 221 776). Ein Maß für die Tonerqualität ist seine spezifische Aufladbarkeit Q/M (Ladung pro Masseeinheit).

Neben Vorzeichen und Höhe der Toneraufladung ist vor allem das Aufladungsprofil in Abhängigkeit von der Aktivierdauer zur exakten Beschreibung des triboelektrischen Verhaltens eines Toners bzw. Entwicklers besonders geeignet.

Die Verwendung von Azopigmenten als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern ist seit langem bekannt. Darüberhinaus ist bekannt, daß Azopigmente (JA-OS 60-108 863) und insbesondere verlackte Azopigmente (JA-OS 62-71 966 sowie H.T. Macholdt, A. Sieber, Dyes and Pigments 9, 119-127 (1988)) den elektrophotographischen Tonern eine hohe negative triboelektrische Aufladung verleihen.

Dementsprechend schwierig ist es z.B. triboelektrisch positiv aufladbare Toner mit Azopigmenten, insbesondere mit verlackten Azopigmenten, herzustellen. In der JA-OS 60-118 851 wird der Versuch beschrieben, dieses Problem durch Nigrosinzugabe zu lösen. Nigrosin wirkt zwar in diesem Toner als positives Ladungssteuermittel, ist aber wegen seiner schwarzen Eigenfarbe für Bunntoner problematisch.

Ein anderes Vorgehen wird in DE 36 29 445 beschrieben. Durch Beimengen von C.I. Pigment Red 81 (Triarylcarbonium-Pigment) in die Toner, welche ein verlacktes Azopigment als Farbmittel enthalten, gelingt es, dem Toner eine positive Aufladbarkeit zu verleihen.

Darüberhinaus ist generell die Anwendung von farblosen Ladungssteuermitteln bekannt, wodurch ermöglicht wird, die gewünschte Toneraufladbarkeit einzustellen (US-PS 43 24 851, EP 0 161 128).

Allen vorstehend genannten Lösungsansätzen haftet der Mangel an, daß das ladungssteuernde Additiv zusätzlich zu dem Pigment und den anderen Tonerinhaltsstoffen in das Tonerharz eingearbeitet werden muß, was Probleme hinsichtlich der Gleichverteilung, der Verträglichkeiten und der Migration mit sich bringt und darüberhinaus einen zusätzlichen Arbeitsgang bedingt.

Bei Farbtönen für Prozessfarbe müssen die drei Toner Gelb, Cyan und Magenta neben den genau definierten farblichen Anforderungen auch hinsichtlich ihrer triboelektrischen Eigenschaften exakt aufeinander abgestimmt sein. Die triboelektrische Abstimmung ist erforderlich, weil beim Vollfarbdruck bzw. bei der Vollfarbkopie, aufeinanderfolgend die drei Farbtöner (bzw. vier Farbtöner, wenn Schwarz miteinbezogen wird) im selben Gerät übertragen werden müssen. Besitzen nun die Farbpigmente Gelb, Cyan und Magenta unterschiedliche triboelektrische Effekte auf die Toneraufladbarkeit, so ist es nicht möglich, sie in einer einmal erstellte Tonerbasisrezeptur als ausschließliches Farbmittel hinzuzufügen. Vielmehr kann es dann notwendig werden, für jedes Farbmittel eine eigene Rezeptur zu entwickeln, für welches z.B. Art und Menge des benötigten Ladungssteuermittels speziell optimiert werden müssen. Dieses Vorgehen ist entsprechend aufwendig und kommt bei Farbtönen für Prozessfarbe noch zusätzlich zu den bereits beschriebenen Schwierigkeiten dazu.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur gezielten Beeinflussung des triboelektrischen Effektes von Azopigmenten, insbesondere verlackten Azopigmenten in elektrophotographischen Tonern oder Entwicklern oder in Pulvern zur Oberflächenbeschichtung zu finden. Das Verfahren sollte die coloristischen Eigenschaften und die Echtheiten des jeweiligen Azopigmentes nicht beeinflussen und sollte darüberhinaus die üblicherweise bei der Synthese oder bei der Nachbehandlung der Azopigmente gegebenen Möglichkeiten des Einflusses auf das coloristische Verhalten und die Echtheitseigenschaften der Azopigmente nicht mindern.

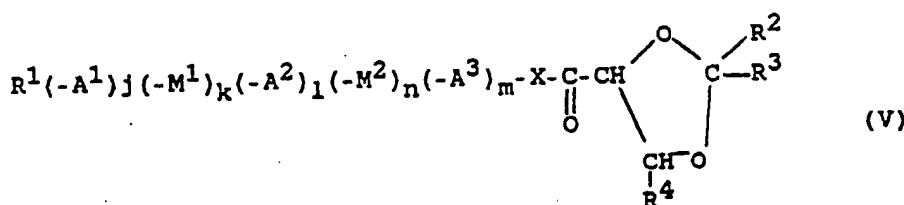
5 Insbesondere bestand das Bedürfnis, das jeweilige Azopigment triboelektrisch neutralisieren zu können. Unter "triboelektrisch neutralem Verhalten" versteht man, daß das Pigment in dem jeweiligen Toner oder 10 Entwickler keinen Einfluß auf deren Aufladbarkeit ausübt, was wiederum bedeutet, daß die Einstellung des triboelektrischen Effektes eines Pigmentes in kleinsten Schritten möglich sein muß, um ihn so optimal in das jeweilige System einzupassen.

15 Darüberhinaus ist die Beeinflussung des triboelektrischen Effektes von Pigmenten auch für deren Einsatz in Pulvern und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch bzw. elektrokinetisch versprühten Pulverlacken, zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk von Interesse, da Pigmente einen maßgeblichen Einfluß auch auf die Aufladbarkeit von Pulverlacken haben können (DE-OS 3 737 495).

20 Die Werte für die spontane Polarisation (Ps) liegen für die in der DE-Patentanmeldung beschriebenen Verbindungen bei 25 °C und 10 Mol-% Dotierung von geneigt-smektischer Flüssigkristallphase im Bereich von etwa 8 - 14 nC/cm² und im Bereich von etwa 80 - 140 nC/cm² linear extrapoliert auf die reine Verbindung.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß die Werte für Ps in geneigt-smektischen Flüssigkristallphasen bei gleicher Wirksubstanz gegenüber der Dotierung mit den vorgenannten Verbindungen um 50 bis 100 % höher liegen, wenn man als Dotierstoffe 1,3-Dioxolan-4-carbonsäureester der allgemeinen Formel (V)

25

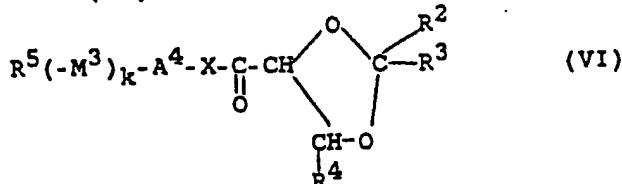


30

35

oder (VI)

40



45

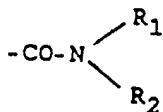
verwendet, in denen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup>, M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup>, M<sup>3</sup>, X, j, k, l, m und n die gleiche Bedeutung haben wie bei Formel (I) und (IV) angegeben und in denen R<sup>4</sup> ein Ethyl- oder Vinylrest ist, wobei in Formel (V), wenn R<sup>1</sup> ein Dioxolan-4-carboxyrest ist, einer oder beide Reste sR<sup>4</sup> ein Ethyl- oder Vinylrest ist und der andere ein Reste R<sup>4</sup> mit der bei Formel (I) angegebenen Bedeutung sein kann.

50 R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> in Formel (V) und (VI) sind bevorzugt beide CH<sub>3</sub> oder bilden zusammen mit dem C(2)-Atom des Dioxolanrings einen Cyclohexanring.

- (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-R, worin R eine Wasserstoffatom oder eine Alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-gruppe, Acylgruppe, wie beispielsweise die Acetyl-, Benzoyl- oder Naphthoylgruppe, und n eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 4 bedeuten, ein- oder mehrkernige cycloaliphatische Reste von 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Cyclopentyl- oder Cyclohexylgruppen, ein- oder mehrkernige aromatische Reste, wie beispielsweise Phenyl-, 1-Naphthyl-, 2-Naphthyl-, Tolyl- oder Biphenylreste, oder araliphatische Reste, wie beispielsweise

den Benzylrest, darstellen, wobei die aliphatischen, araliphatischen und aromatischen Reste durch Hydroxy-, Alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, wie beispielsweise N-Monoalkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) amino-oder N,N-Dialkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) aminogruppen, ferner durch Säureamid- oder Säureimidgruppen, bevorzugt Phthalimid- oder Naphthalimidgruppen, sowie durch Fluor-, Chlor- oder Bromatome, die aliphatischen Reste insbesondere durch 1 bis 33 Fluoratome, substituiert sein können, R<sub>5</sub> ein Wasserstoff-, Fluor-, Chlor- oder

Bromatom oder eine Alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-, Alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)- oder primäre Aminogruppe bedeutet, und A<sup>-</sup> das Äquivalent eines Anions, wie beispielsweise Halogenid, bevorzugt Bromid und Chlorid, oder Sulfat, Hydrogensulfat, Hydroxid, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Thiocyanat, Perchlorat, Hexafluoroarsenat oder Phosphat darstellt, und wobei R<sub>1</sub> und R<sub>3</sub> Teil eines Ringsystems mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen sein können, das durch 1 oder 2 Heteroatome, wie beispielsweise ein Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom, unterbrochen sein und 0 bis 3 Doppelbindungen enthalten kann (als Verbindungen dieser Art seien beispielsweise Pyridin-, Piperidinsalze und deren Derivate genannt), als Einzelverbindungen seien beispielsweise genannt Hexadecyltrimethylammoniumchlorid, Sojaalkyltrimethylammoniumchlorid, Cocosalkyldimethylbenzylammoniumchlorid, Cocosalkyl-2,4-dichlorbenzylidimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylbenzylammoniumchlorid, Dicocosalkyldimethylammoniumchlorid sowie Ditalgfkettalkyldimethylammoniumchlorid, und worin im Falle der allgemeinen Formel (3) R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> und R<sub>9</sub> unabhängig voneinander Wasserstoffatome, geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen von 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, ein- oder mehrkernige cycloaliphatische Reste von 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Oxethylgruppen der allgemeinen Formel -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-R, worin n eine Zahl von 1 bis 10, bevorzugt von 1 bis 4, darstellt und R ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-gruppe. Acylgruppe, wie beispielsweise die Acetyl-, Benzoyl- oder Naphthoylgruppe, darstellen, ferner ein- oder mehrkernige aromatische Reste, wie beispielsweise einen Phenyl-, 1-Naphthyl-, 2-Naphthyl-, Toluyl- oder Biphenylrest und/oder araliphatische Reste, wie beispielsweise den Benzylrest, bedeuten, wobei die aliphatischen, aromatischen und araliphatischen Reste durch Hydroxy-, Alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, wie beispielsweise Monoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-amino- oder Dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-aminogruppen, -CO-NH-R<sub>1</sub> oder

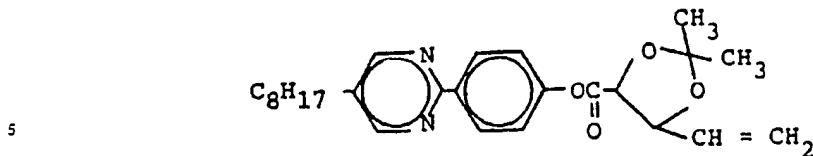


worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)-gruppen bedeuten, ferner Säureimidgruppen, wie beispielsweise die Phthalimid- oder Naphthalimidgruppe, wobei die Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- und Arylreste für R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> durch Fluor-, Chlor- oder Bromatome, die aliphatischen Reste insbesondere durch 1 bis 33 Fluoratome substituiert sein können, und in welcher X ein Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom, vorzugsweise ein Phosphoratom bedeutet, wobei für den Fall, daß X ein Arsen- oder Antimonatom bedeutet, mindestens einer der Reste R<sub>6</sub> bis R<sub>9</sub> kein Wasserstoffatom darstellt und A<sup>-</sup> das Äquivalent eines Anions, vorzugsweise eines anorganischen Anions, wie beispielsweise Halogenid, bevorzugt Bromid oder Chlorid, oder Sulfat, Hydrogensulfat,

phasen umwandeln; die Werte für die spontane Polarisation (Ps) bei 25° C liegen bei 10 Mol-% Dotierung im Bereich von etwa 29 - 38 nC/cm<sup>2</sup> und im Bereich von etwa 290 - 380 nC/cm<sup>2</sup> linear extrapoliert auf die reine Verbindung. Die Schaltzeiten der neuen Systeme liegen meistens deutlich unter 50 μs bei 10 Mol-% Dotierung, 25° C und einer Schaltspannung von ± 10 V/μm.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch zur Erzielung des elektrokinetischen Effektes in orthogonalen smektischen Phasen (S<sub>A</sub>, S<sub>B</sub>, S<sub>E</sub>) eingesetzt werden.

Beispiel 1



10 2,2-Dimethyl-5-vinyl-1,3-dioxolan-4-carbonsäure-[4-(5-octyl-pyrimidin-2-yl)-phenyl]-ester.

Zu einer Lösung von 2,84 g (10 mmol) 4-(5-n-Octylpyrimidin-2-yl)-phenol, 10 mg Dimethylaminopyridin und 2,10 g (10 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 100 ml Dichlormethan werden 1,72 g (10 mmol) 2,2-Dimethyl-5-vinyl-1,3-dioxolan-4-carbonsäure gegeben. Nach 2 Tagen Rühren bei Raumtemperatur wird der Niederschlag (Dicyclohexylharnstoff) abfiltriert, das Filtrat einrotiert und an Kieselgel chromatographiert (Hexan/Ethylacetat 85:15). Nach Umkristallisation aus Hexan werden 1,21 g (27 % d. Th.) farblose Kristalle erhalten.

Schmelzpunkt: 62 ° C

20  $[\alpha]_{365}^{21} = -207,8^\circ$  (c = 2,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  
Analog werden erhalten:

25 spezielle Härterkomponenten oder Pigmente enthalten können bzw. diese nach der Pigmenteinarbeitung noch zugesetzt werden können.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren können die salzartigen, kationischen Verbindungen entweder vor oder bei der Kupplungsreaktion, bei der Verlackungsreaktion im Falle der verlackten Azopigmente oder bei einer Nachbehandlung (Finish) des Azopigmentes dem Pigment zugefügt werden, wobei die Konzentration einer zugefügten kationischen Verbindung in der Regel zwischen 0,05 und 15 %, bevorzugt zwischen 1 und 8 %, liegt und wobei vor allem solche kationischen Verbindungen geeignet sind, die eine hohe Thermostabilität und eine Löslichkeit in Wasser bzw. in wässrigem Medium von größer 10 g/l aufweisen.

Die allgemeinen Verfahren zur Herstellung von Azopigmenten sind in "Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie" Band 18, S. 661-695, Verlag Chemie, Weinheim, 1979 beschrieben.

35 Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die triboelektrisch aktiven Additive bei jedem beliebigen Schritt der Pigmentsynthese zugefügt werden können. Durch Auswahl von Zufügungszeitpunkt und Menge kann der triboelektrische Effekt des Pigmentes jeweils optimal eingestellt werden. Dadurch ist die Möglichkeit geschaffen worden, den triboelektrischen Effekt eines (verlackten) Azopigmentes gezielt zu beeinflussen und zudem diesem Effekt in kleinsten Schritten zu verändern, um ihn 40 so für das jeweilige System zu optimieren. So besitzt, beispielsweise ein Testtoner mit 5 % Pigment Red 57:1 ohne Zusatz der speziellen, salzartigen, kationischen Verbindungen z.B. eine triboelektrische Aufladung von -9  $\mu\text{C/g}$  (30 min Aktivierdauer) bzw. -50  $\mu\text{C/g}$  (4 Stunden Aktivierdauer) [Beispiel 20].

Ein Zusatz von 2 % Tributylhexadecylphosphoniumbromid (TBHP) zu dem gleichen Pigment bei dessen Verlackungsreaktion (Metallsalzbildung) verändert die Aufladung eines vergleichbaren Testtoners 45 auf -6  $\mu\text{C/g}$  (30 min Aktivierdauer) bzw. -44  $\mu\text{C/g}$  (24 Stunden Aktivierdauer) [Beispiel 1]; ein Zusatz von 4 % THBP bei der Verlackungsreaktion verändert die Toneraufladung auf -3  $\mu\text{C/g}$  (30 min Aktivierzeit) bzw. -38  $\mu\text{C/g}$  (24 Stunden Aktivierzeit) [Beispiel 2], und ein Zusatz von 8 % TBHP bei der Verlackungsreaktion verändert die Toneraufladung auf +2  $\mu\text{C/g}$  (30 min Aktivierdauer) bzw. -27  $\mu\text{C/g}$  (24 Stunden Aktivierdauer) [Beispiel 3].

50 Setzt man dem gleichen Pigment 4 % TBHP statt bei der Verlackungsreaktion bei der Kupplungsreaktion zu seiner Herstellung zu so verändert sich die Tonerladung auf +1  $\mu\text{C/g}$  (30 min Aktivierdauer) bzw. -28  $\mu\text{C/g}$  (24 Stunden Aktivierdauer) [Beispiel 7]; ein 4 % THBP-Zusatz zu dem Pigment bei der Pigmentnachbehandlung verändert die Toneraufladung auf  $\pm 0 \mu\text{C/g}$  (30 min Aktivierdauer) bzw. -28  $\mu\text{C/g}$  (24 Stunden Aktivierdauer) [Beispiel 11].

55 Ebenso geeignet zur gezielten Beeinflussung des triboelektrischen Effektes von Azopigment ist der Zusatz von Ammonium- und Immoniumsalzen zu den Pigmenten.

Durch die gezielte Beeinflussung des triboelektrischen Effektes der Pigmente kann gegebenenfalls auch der Verzicht des Zusatzes eines gesonderten Ladungssteuermittels ermöglicht werden. Dadurch werden die

Probleme, die bei Zusatz von gesonderten Ladungssteuermitteln auftreten können, wie unerwünschte Beeinflussung des Farbtönes, inhomogene Verteilung des Steuermittels im Toner oder allmähliches Auswandern des Steuermittels aus dem Toner, grundsätzlich vermieden.

Die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren gezielt triboelektrisch beeinflußten Pigmente werden in an

5 sich bekannter Weise in das Trägermaterial homogen eingearbeitet, beispielsweise durch Mischen und Extrudieren oder Einkneten. Die Pigmente können entweder als getrocknete und gemahlene Pulver, als Dispersionen, Preßkuchen oder Masterbatches oder in sonstiger geeigneter Form zugegeben werden. Ebenso können die Pigmente auch grundsätzlich schon bei der Herstellung der jeweiligen Trägermaterialien (Harze) zugegeben werden, d.h. im Verlauf von deren Polymerisation oder Polykondensation.

10 Die Höhe der elektrostatischen Aufladung der elektrophotographischen Toner, in welchen die nach dem erfundungsgemäß beanspruchten Verfahren triboelektrisch gezielt beeinflußten Pigmente homogen eingearbeitet wurden, wurde an Standardsystemen unter gleichen Bedingungen (wie gleiche Dispergierzeiten, gleiche Teilchengrößenverteilung, gleiche Teilchenform) bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit gemessen. Die Aktivierung des Toners in einem Zweikomponentenentwickler erfolgt durch Verwirbelung

15 des Toners mit einem Carrier (3 Teile Toner auf 97 Teile Carrier) auf einer Rollbank (150 Umdrehungen pro Minute).

Bei der Bestimmung des Q/M-Wertes ist die Teilchengröße von großem Einfluß. Es wurde daher streng darauf geachtet, daß die bei den Sichtungen erhaltenen und in den nachstehenden Beispielen aufgeführten Tonerproben bezüglich der Teilchengrößenverteilung einheitlich waren.

20 Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Die angegebenen Teile bedeuten Gewichtsteile.

#### Beispiel 1

25

5 Teile C.I. Pigment Red 57:1, welchem bei der Kupplungsreaktion 2 % Tributylhexadecylphosphoniumbromid (TBHP) zugesetzt worden waren (zur Pigmentsynthese siehe weiter unten), wurden mittels eines Kneters der Firma Werner & Pfleiderer (Stuttgart) 45 Minuten in 95 Teilen Tonerbindemittel (© Dialec S 309 der Firma Diamond Shamrock (Styrol-Methacryl-Copolymer)) dispergiert. Anschließend wurde auf der Laboruniversalmühle 100 LU (Firma Alpine, Augsburg) gemahlen und dann auf dem Zentrifugalsichter 100 MZR (Firma Alpine) klassifiziert.

30 Die gewünschte Teilchenfraktion wurde mit einem Carrier aus mit Styrol-Methacrylat 90:10 beschichteten Magnetit-Teilchen der Größe 50 bis 200 µm des Typs 90 µm Xerographic Carrier der Firma Materials Inc. aktiviert.

35 Die Messung erfolgt an einem üblichen Q/M-Meßstand (vgl. hierzu J.H. Dössauer, H.E. Clark, "Xerography and related Processes", Focal Press, N.Y. 1965, Seite 289). Durch Verwenden eines Siebes mit einer Maschenweite von 25 µm (508 Mesh per inch), Fa. Brüder Kufferath, Düren, wurde sichergestellt, daß bei den Tonausblasungen kein Carrier mitgerissen werden kann.

40 In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [µC/g] gemessen:

45

Aktivierdauer	[µC/g]
30 min	-6
2 Stunden	-34
24 Stunden	-44

#### 50 Pigmentsynthese

37,4 Teile 4-Aminotoluol-3-sulfonsäure wurden in 500 Teilen Wasser und 26,1 Teilen Natronlauge 33 %ig gelöst. Nach Zugabe von 4,5 Teilen eines Kupplungshilfsmittels auf Basis modifizierter Novolak-Oxalkylate, hergestellt entsprechend Europäischer Patentschrift Nr. 0 065 751, Beispiel 3.4., wird nach 55 Abkühlung mit Eis auf 0 °C 56 Teile Salzsäure 31 %ig zugesetzt und dann bei 0 bis 5 °C mit 36,4 Teilen Natriumnitritlösung 38 %ig diazotiert.

Ferner wurden 39 Teile β-Oxynaphthoësäure in 1000 Teilen Wasser und 70 Teilen Natronlauge 33 %ig gelöst. In diese Lösung gibt man innerhalb von 30 Minuten die Diazosuspension. Nach Zugabe einer

EP 0 359 123 A2

Lösung von 20 Teilen disproportionierten Kalophoniums in 200 Teilen Wasser und 8 Teilen Natronlauge 33 %ig und einer Lösung von 2,25 Teilen Tributylhexadecylphosphoniumbromid (TBHP) in 25 Teilen Wasser wird der pH-Wert der Suspension mit verdünnter Salzsäure auf pH 9,0 eingestellt. Zur Verlackung wird dann eine Lösung von 35 Teilen Calciumchlorid in 100 Teilen Wasser zugetropft. Es wird dann noch auf 80-85 °C aufgeheizt. 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet. Erhalten wurden 112 Teile eines roten Farblacks.

**Beispiel 2**

5 10 5 Teile C.I. Pigment Red 57:1, welchem bei der Verlackungsreaktion 4 % TBHP zugesetzt worden waren (zur Pigmentsynthese siehe weiter unten), wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q:M-Werte [ $\mu\text{C/g}$ ] gemessen:

Aktivierdauer	[ $\mu\text{C/g}$ ]
30 min	-3
2 Stunden	-25
24 Stunden	-38

20

**Meßmethode:**

25 Versetzt man ein (nicht-chirales) Lösemittel mit einer kleinen Menge einer chiralen Verbindung, so wird die Ebene des linear polarisierten Lichts um den (charakteristischen) Winkel  $\alpha$  gedreht; dieser Winkel wird wie folgt angegeben:  
30  $[\alpha]_D^T$  ( $c = x, LM$ ), wobei die Symbole folgende Bedeutung haben:  $\lambda$ : Wellenlänge [nm] des polarisierten Lichtes,  $x$  = Konzentration der Lösung in g/l, LM = Lösemittel,  $T$  = Temperatur der Lösung. Der Drehwinkel wird in einem Polarimeter nach 10 cm Durchgang des Lichts bestimmt.

35 **Anwendungsbeispiele A1 bis A5**

40 Zur Überprüfung der Wirksamkeit der vorstehend beschriebenen Verbindungen als ferroelektrische Dotierstoffe in Flüssigkristall-Systemen mit geneigten smektischen Phasen werden diese in Konzentrationen von jeweils 10 Mol-% mit einer nicht-chiralen Testmischung mit der Phasenfolge X 12,5 °C S<sub>c</sub> 83 °C S<sub>A</sub> 95 °C 100 °C I gemischt und die Werte für die spontane Polarisierung ( $P_s$  in nC/cm<sup>2</sup>) der Mischung bestimmt. Die  $P_s$ -Werte werden nach der Methode von H. Diamant et al. (Rev. Sci. Instr., 28, 30, 1957) 45 gemessen, wobei eine spezielle Meßzelle [Skarp et al. in Ferroelectric Letters Vol. 06, 67 (1986)] verwendet wird. Bei einer Zellschichtdicke von ca. 2  $\mu\text{m}$  wird durch Scherung eine einheitliche planare Orientierung der Flüssigkristalle in der S<sub>c</sub>-Phase erreicht [SSFLC-Technik, Clark et al., Appl. Phys. Lett. 36, 899 (1980)]. In Tabelle 1 ist neben den Werten für  $P_s$  der S<sub>c</sub>-Bereich der jeweiligen Mischung angegeben. In Tabelle 2 sind in der zweiten Spalte Verbindungen gemäß der deutschen Patentanmeldung P 37 13 273.3 erfindungsgemäßigen Verbindungen (dritte und vierte Spalte) gegenübergestellt, wobei die  $P_s$  in der gleichen Wirksubstanz bei gleicher Dotierungshöhe (10 Mol-%) und gleicher Temperatur (25 °C) verglichen wird. Diese Beispiele zeigen, daß unter sonst

50

55

EP 0 359 123 A2

Aktivierdauer	[ $\mu$ C/g]
30 min	-6
2 Stunden	-28
24 Stunden	-46

5

10 Pigmentsynthese:

Das Pigment wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch ohne Zugabe des Kupplungshilfsmittels, synthetisiert. Erhalten wurden 108 Teile eines roten Farblacks.

15

Beispiel 5

20 5 Teile C.I. Pigment Red 57:1, welchem bei der Verlackungsreaktion 4 % TBHP zugesetzt worden waren (zur Pigmentsynthese siehe weiter unten), wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [ $\mu$ C/g] gemessen:

25

Aktivierdauer	[ $\mu$ C/g]
30 min	+2
2 Stunden	-21
24 Stunden	-31

30

Pigmentsynthese:

35 Das Pigment wurde, wie in Beispiel 2 beschrieben, jedoch ohne Zusatz des Kupplungshilfsmittels, synthetisiert. Erhalten wurden 110 Teile eines roten Farblacks.

Beispiel 6

40 5 Teile C.I. Pigment Red 57:1, welchem bei der Verlackungsreaktion 8 % TBHP zugesetzt worden waren

45

Tabelle 1

Substanzbeispiel	Anwendungsbeispiel	Phasenbereich der Mischung [°C]				$P_s$ [ $nC/cm^2$ ]
		X	$S_c^*$	$S_A^*$	N	
5	A1	.9,5	.68	.83,5	.95,5	.36
6	A2	.12	.71	.89,5	.97	.29
7	A3	.11	.71	.88	.93,5	.33
8	A4	.11,5	.77	.88	.93,5	.31
11	A5	.12	.70	.78	.94	.35

Anwendungsbeispiel A1 ist außerdem dadurch gekennzeichnet, daß der Pitch in der nematischen Phase mit 7,8 µm bei 83,6 °C so groß ist, daß eine weiter Kompensation mit einem zweiten Dotierstoff nicht notwendig ist.

5

von modifizierten Novolak-Oxalkylaten, hergestellt entsprechend der Europäischen Patentschrift Nr. 0 065 751, Beispiel 3.4., wurden nach Abkühlung mit Eis auf 0 °C 56 Teile Salzsäure 31 %ig zugesetzt. Dann wurden bei 0 bis 5 °C mit 36,4 Teilen Natriumnitritlösung 38 %ig diazotiert. Ferner wurden 39 Teile  $\beta$ -Oxynaphthoësäure in 1000 Teilen Wasser und 70 Teilen Natronlauge 33 %ig gelöst. Zu dieser Lösung wurde innerhalb von 30 Minuten die Diazosuspension, der zuvor eine Lösung von 4,5 Teilen TBHP in 25 Teilen Wasser zugefügt waren, zugegeben. Nach Zugabe einer Lösung von 20 Teilen disproportionierten Kolophoniums in 200 Teilen Wasser und 8 Teilen Natronlauge 33 %ig wurde der pH-Wert der Suspension mit verdünnter Salzsäure auf pH 9,0 eingestellt. Zur Verlackung wurde dann eine Lösung von 35 Teilen Calciumchlorid in 100 Teilen Wasser zugetropft. Anschließend wurde auf 80-85 °C aufgeheizt, nach 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und schließlich bei 80 °C getrocknet. Man erhält 114 Teile eines roten Farblacks.

## 20 Beispiel 8

5 Teile C.I. Pigment Red 57:1, bei dessen Synthese vor der Kupplungsreaktion 8 % TBHP zugesetzt wurden (zur Pigmentsynthese siehe weiter unten), wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [ $\mu$ C/g] gemessen.

25

30

Aktivierdauer	[ $\mu$ C/g]
30 min	+ 1
2 Stunden	-16
24 Stunden	-28

## 35 Pigmentsynthese:

Das Pigmente wurde, wie in Beispiel 7 beschrieben, synthetisiert, wobei statt 4,5 Teilen TBHP 9 Teile TBHP

40

## 45 Anwendungsbeispiel A6

Eine ferroelektrische Mischung aus

50

55

5-Octyl-2-(4-hexyloxyphenyl)-pyrimidin	14.2 Mol-%
5-Octyl-2-(4-octyloxyphenyl)-pyrimidin	12.5 Mol-%
5-Octyl-2-(4-decyloxyphenyl)-pyrimidin	9.4 Mol-%
5-Octyloxy-2-(4-butyloxyphenyl)-pyrimidin	9.4 Mol-%
5-Octyloxy-2-(4-hexyloxyphenyl)-pyrimidin	8.9 Mol-%
5-Octyloxy-2-(4-octyloxyphenyl)-pyrimidin	4.1 Mol-%
5-Octyloxy-2-(4-decyloxyphenyl)-pyrimidin	7.5 Mol-%
trans-4-Penyl-cyclonexanecarbonsäure-[4-(5-dodecyl-pyrimidin-2-yl)-phenoxy]ester (2R,3R)-3-Propyl-oxiran-2-carbonsäure-[4-(2-octyloxy-pyrimidin-5-yl)-phenyl]-ester (2S,3S)-2-[4-(5-Octyl-pyrimidin-2-yl)-phenyloxy]-methyl-3-butyloxiran (4R,5R)-4-(5-n-Octyl-pyrimidin-2-yl)-phenyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-carbonsäureester (Erfindungsgemäßer Doliersstoff)	14 Mol-%
	5,4 Mol-%
	13,1 Mol-%
	1,5 Mol-%

weist folgende Phasen auf:  
 X -4 S<sub>c</sub> 64 S<sub>A</sub> 69 N°80 I  
 Bei 20 °C weist diese Mischung eine Polarisation von 49 nC·cm<sup>-2</sup> auf.

5

## Anwendungsbeispiel A7

a) Eine ferroelektrische Mischung aus den 7 Komponenten

10	5-Octyloxy-2-(4-hexyloxy-phenyl)-pyrimidin 5-Octyloxy-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyrimidin 5-Octyloxy-2-(4-butyloxy-phenyl)-pyrimidin 5-Octyloxy-2-(4-decyloxy-phenyl)-pyrimidin	23 Mol-% 10,6 Mol-% 24,3 Mol-% 19,3 Mol-% 13,8 Mol-%
15	trans-4-Pentyl-cyclohexancarbonsäure-[4-(5-decyl-pyrimidin-2-yl)]-phenylester (2R,3R)-3-Propyl-oxiran-2-carbonsäure-4-(2-octyloxy-pyrimidin-5-yl)-phenylester Verbindung Beispiel 5	2 Mol-% 7 Mol-%

20 weist folgende Phasenfolge auf:

X 9 S<sub>c</sub> 71 S<sub>A</sub> 85 N 96 I  
 Die spontane Polarisation bei 20 °C beträgt 43 nC·cm<sup>-2</sup> und bei einem Feld von 10 V·μm<sup>-1</sup> beträgt die Schaltzeit ( $\tau_{0,90}$ ) 74 μs.

25

## Anwendungsbeispiel A8

a) Eine ferroelektrische Mischung aus den 8 Komponenten

30	5-Octyloxy-2-(4-hexyloxy-phenyl)-pyrimidin 5-Octyloxy-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyrimidin 5-Octyloxy-2-(4-butyloxy-phenyl)-pyrimidin 5-Octyloxy-2-(4-decyloxy-phenyl)-pyrimidin	24,8 Mol-% 11,5 Mol-% 26,2 Mol-% 20,8 Mol-%
35	trans-4-Pentyl-cyclohexancarbonsäure-[4-(5-decylpyrimidin-2-yl)]-phenylester (2S,3S)-(-)-2-[4-(5-Octyl-pyrimidin-2-yl)-phenyloxy]-methyl-3-butylloxiran (2R,3R)-3-Pentyl-oxiran-2-carbonsäure-[4-2-octyloxy-pyrimidin-5-yl]-phenyl]-ester Verbindung Beispiel 5	14,7 Mol-% 1,5 Mol-% 0,46 Mol-% 0,04 Mol-%

40

zeigt folgende flüssigkristalline Phasenbereiche:

X 9 S<sub>c</sub> 80,4 S<sub>A</sub> 90 N°102,5 I  
 und weist bei 25 °C eine spontane Polarisation von 5,6 nC·cm<sup>-2</sup> und eine Schaltzeit von ( $\tau_{0,90}$ ) von 190 μs auf. Bei einer Temperatur von 95 °C ist der Pitch dieser Mischung > 50 μm.

45 Die Bestimmung der Schaltzeit  $\tau_{0,90}$  erfolgt mit Hilfe einer Photodiode, indem die Anstiegszeit des Lichtsignals von 10 auf 90 % Signalhöhe gemessen wird. Die Schaltspannung besteht aus Rechteckpulsen und beträgt  $\pm 10$  V·μm<sup>-1</sup>.

50 Anwendungsbeispiel A9

Eine ferroelektrische Mischung aus

55

5-Octyl-2-(4-hexyloxyphenyl)-pyrimidin	13.1 Mol-%
5-Octyl-2-(4-acetylhexyloxyphenyl)-pyrimidin	11.6 Mol-%
5-Octyl-2-(4-decyloxyphenyl)-pyrimidin	8.7 Mol-%
5-Octyloxy-2-(4-butyloxyphenyl)-pyrimidin	8.7 Mol-%
5-Octyloxy-2-(4-hexyloxyphenyl)-pyrimidin	8.7 Mol-%
5-Octyloxy-2-[4-octyloxyphenyl]-pyrimidin	8.2 Mol-%
5-Octyloxy-2-[4-decyloxyphenyl]-pyrimidin	3.8 Mol-%
trans-4-Pentyl-cyclohexan-carbonsäure-[4-(5-dodecyl-pyrimidin-2-yl)-phenyl]ester	7 Mol-%
trans-4-Pentyl-cyclohexan-carbonsäure-[4-(5-decyl-pyrimidin-2-yl)-phenyl]ester	13 Mol-%
(S)-4-(2-Octyloxy-pyrimidin-5-yl)-{spiro-(1,3-dioxolan-2,1'-cyclohexan)-4-yl}methyl-ether	3.9 Mol-%
(2S,3S)-2-[4-(5-Octyl-pyrimidin-2-yl)-phenyloxy]-methyl-3-butyl-oxiran	10 Mol-%
(4R,5R)-4-(5-n-Octyl-pyrimidin-2-yl)-phenyl-2,2-dimethyl-5-ethyl-1,3-dioxolan-4-carbonsäureester (Erhöhungsgemäßiger Doltierstoll)	10 Mol-%
	2 Mol-%

unten), wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet.  
Is Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [ $\mu\text{C/g}$ ] gemessen:

10

Aktivierdauer	[ $\mu\text{C/g}$ ]
30 min	-10
2 Stunden	-27
24 Stunden	-32

15

20

25

30

35

40

45

50

55

## Pigmentsynthese:

5

Das Pigment wurde, wie in Beispiel 11 beschrieben, jedoch ohne Zugabe des Kolophoniumharzes, synthetisiert. Erhalten wurden 93 Teile eines roten Farblacks.

## 10 Beispiel 14

5 Teile C.I. Pigment Red 57:1 bei dessen Nachbehandlung 8 % TBHP zugesetzt worden waren (zur Pigmentsynthese siehe weiter unten), wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [ $\mu\text{C/g}$ ] gemessen:

15

20

Aktivierdauer	[ $\mu\text{C/g}$ ]
30 min	-3
2 Stunden	-19
24 Stunden	-24

25

## Pigmentsynthese:

Das Pigment wurde, wie in Beispiel 12 beschrieben, jedoch ohne Zugabe des Kolophoniumharzes, synthetisiert. Erhalten wurden 98 Teile eines roten Farblacks.

30

## Beispiel 15

5 Teile C.I. Pigment Red 57:1 welchem bei der Verlackungsreaktion 4 % Cocosalkyldimethylbenzylammoniumchlorid (CDBA) zugesetzt worden waren (zur Pigmentsynthese siehe weiter unten), wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [ $\mu\text{C/g}$ ] gemessen:

40

Aktivierdauer	[ $\mu\text{C/g}$ ]
30 min	-5
2 Stunden	-27
24 Stunden	-37

45

## Pigmentsynthese:

50 Das Pigment wurde, wie in Beispiel 2 beschrieben, synthetisiert, wobei statt 4,5 Teilen TBHP 4,5 Teile CDBA eingesetzt wurden. Erhalten wurden 114 Teile eines roten Farblacks.

55

5 Teile C.I. Pigment Red 57:1, welchem bei der Verlackungsreaktion 8 % CDBA zugesetzt worden waren (zur Pigmentsynthese siehe weiter unten), wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [ $\mu\text{C/g}$ ] gemessen:

5

	Aktivierdauer	[μC/g]
30 min	±0	
2 Stunden	-15	
24 Stunden	-22	

## 10 Pigmentsynthese:

Das Pigment wurde, wie in Beispiel 15 beschrieben, synthetisiert, wobei statt 4,5 Teile CDBA 9 Teile CDBA eingesetzt wurden. Erhalten wurden 118 Teile eines roten Farblacks.

15

**Beispiel 17**

20 5 Teile C.I. Pigment Red 57:1 welchem bei der Verlackungsreaktion 4 % (CDBA) zugesetzt worden waren (zur Pigmentsynthese siehe weiter unten), wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [μC/g] gemessen:

25

	Aktivierdauer	[μC/g]
30 min	-13	
2 Stunden	-34	
24 Stunden	-40	

30

## Pigmentsynthese:

35 Das Pigment wurde, wie in Beispiel 15 beschrieben, jedoch ohne Zugabe des Kolophoniumharzes, synthetisiert. Erhalten wurden 93 Teile eines roten Farblacks.

**Beispiel 18**

40 5 Teile C.I. Pigment Red 57:1, welchem bei der Verlackungsreaktion 8 % CDBA zugesetzt worden waren (zur Pigmentsynthese siehe weiter unten), wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [μC/g] gemessen:

45

	Aktivierdauer	[μC/g]
30 min	-9	
2 Stunden	-20	
24 Stunden	-28	

50

## Pigmentsynthese:

55 Das Pigment wurde, wie in Beispiel 17 beschrieben, synthetisiert, wobei statt 4,5 Teile CDBA 9 Teile CDBA eingesetzt wurden. Erhalten wurden 98 Teile eines roten Farblacks.

**Beispiel 19**

5 Teile C.I. Pigment Red 57:1 welchem bei der Verlackungsreaktion 8 % Distearyldimethylammoniumchlorid (DDA) zugesetzt worden waren (zur Pigmentsynthese siehe weiter unten), wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet.  
 In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q M-Werte [ $\mu\text{C/g}$ ] gemessen:

10

Aktivierdauer	[ $\mu\text{C/g}$ ]
30 min	-11
2 Stunden	-31
24 Stunden	-44

15

**Pigmentsynthese:**

20 Das Pigment wurde, wie in Beispiel 3 beschrieben, synthetisiert, wobei statt 9 Teile TBHP 9 Teile DDA zugesetzt wurden. Erhalten wurden 118 Teile eines roten Farblacks.

**Beispiel 20 (Vergleichsbeispiel)**

25

5 Teile eines triboelektrisch nicht gezielt beeinflußten C.I. Pigment Red 57:1 (zur Pigmentsynthese siehe weiter unten), wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet.  
 In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [ $\mu\text{C/g}$ ] gemessen:

30

Aktivierdauer	[ $\mu\text{C/g}$ ]
30 min	-9
2 Stunden	-36
24 Stunden	-50

35

**Pigmentsynthese:**

40

Das Pigment wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch ohne Zusatz von TBHP, synthetisiert. Erhalten wurden 110 Teile eines roten Farblacks.

45

**Beispiel 21 (Vergleichsbeispiel)**

50

5 Teile eines triboelektrisch nicht gezielt beeinflußten C.I. Pigment Red 57:1, wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet.  
 In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [ $\mu\text{C/g}$ ] gemessen:

55

Aktivierdauer	[ $\mu\text{C/g}$ ]
30 min	-20
2 Stunden	-44
24 Stunden	-52

## Pigmentsynthese:

Das Pigment wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch ohne Zusatz von TBHP und ohne Zusatz des Kollophoniumharzes synthetisiert. Erhalten wurden 89 Teile eines roten Farblacks.

5

## Beispiel 22

5 Teile C.I. Pigment Red 48:2, welchem bei der Verlackungsreaktion 4 % TBHP zugesetzt worden waren (zur Pigmentsynthese siehe weiter unten), wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [ $\mu\text{C/g}$ ] gemessen:

	Aktivierdauer	[ $\mu\text{C/g}$ ]
15	30 min	+4
	2 Stunden	-6
	24 Stunden	-13

20

## Pigmentsynthese:

25 59 Teile 2-Amino-4-chlor-5-methylbenzolsulfonsäure wurden in 600 Teilen Wasser in 34,8 Teilen Natronlauge 33 %ig bei 75 °C gelöst. Nach Zugabe von 6 Teilen eines Kupplungshilfsmittels auf Basis von modifizierten Novolak-Oxalkylaten, hergestellt entsprechend EP-Nr. 0 065 751, Beispiel 3.4., wurden 75 Teile Säzsäure 31 %ig zugesetzt. Nach Abkühlung mit Eis auf 0 °C wurde mit 48,5 Teilen Natriumnitritlösung 38 %ig diazotiert. Ferner wurden 52 Teile  $\beta$ -Oxynaphthoësäure in 1300 Teilen Wasser und 108 Teilen Natronlauge 33 %ig gelöst. In diese Lösung wurde innerhalb von 30 Minuten die Diazosuspension gegeben. Nach Zugabe einer Lösung von 6 Teilen Tributylhexadecylphosphoniumbromid in 60 Teilen Wasser und einer Lösung von 20 Teilen disproportioniertem Kolophonium in 200 Teilen Wasser und 8 Teilen Natronlauge wurde zur Verlackung eine Lösung von 35 Teilen Calciumchlorid in 100 Teilen Wasser zugetropft. Anschließend wurde auf 80 °C aufgeheizt, dann abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.  
35 Erhalten wurden 139 Teile eines roten Farblacks.

## Beispiel 23 (Vergleichsbeispiel)

40 5 Teile eines triboelektrisch nicht gezielt beeinflußten C.I. Pigment Red 48:2 wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [ $\mu\text{C/g}$ ] gemessen:

	Aktivierdauer	[ $\mu\text{C/g}$ ]
45	30 min	+1
	2 Stunden	-9
	24 Stunden	-16

50

## Pigmentsynthese:

55 Das Pigment wurde, wie in Beispiel 22 beschrieben, synthetisiert, jedoch ohne Zusatz von TBHP. Erhalten wurden 133 Teile eines roten Farblacks.

**Beispiel 24**

5 Teile eines C.I. Pigment Red 48:4, welchem bei der Verlackungsreaktion 2 % TBHP zugesetzt worden waren (zur Pigmentsynthese siehe weiter unten), wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [ $\mu\text{C/g}$ ] gemessen:

70

Aktivierdauer	[ $\mu\text{C/g}$ ]
30 min	-4
2 Stunden	-15
24 Stunden	-18

15

**Pigmentsynthese:**

59 Teile 2-Amino-4-chlor-5-methylbenzolsulfonsäure wurden in 800 Teilen Wasser und 34,8 Teilen Natronlauge 33 %ig bei 70 bis 75 °C gelöst und nach Abkühlen mit Eis auf 30 °C mit 48,5 Teilen Natriumnitritlösung versetzt. Zur Diazotierung ließ man diese Lösung in eine Lösung aus 78,5 Teilen Salzsäure 31 %ig, 200 Teilen Wasser und 800 Teilen Eis bei -5 bis +5 °C einlaufen. Ferner wurden 52 Teile  $\beta$ -Oxynaphthoësäure in 1120 Teilen Wasser und 108 Teilen Natronlauge 33 % gelöst und nach Zugabe von 90 Teilen Soda mit Eis auf 5 °C abgekühlt. In diese Lösung ließ man dann innerhalb 1 Stunde die Diazosuspension zulaufen. Es wurde noch bis zur Beendigung der Kupplungsreaktion gerührt, dann auf 80 °C geheizt und 1 Stunde bei 80 °C gerührt. Schließlich wurde filtriert und gewaschen. Der Preßkuchen wurde in 8000 Teilen Wasser suspendiert und nach Zugabe von 12 Teilen Tributylhexadecylphosphoniumbromid zur Verlackung mit 66,6 Teilen Mangansulfat versetzt. Dann wurde auf 98 bis 100 °C geheizt, 15 Minuten bei dieser Temperatur verrührt, filtriert und gewaschen. Das Produkt wurde bei 70 °C getrocknet. Es wurden 144 Teile eines roten Farblacks erhalten.

35 **Beispiel 25**

5 Teile eines triboelektrisch nicht gezielt beeinflußten C.I. Pigment Red 48:4 wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [ $\mu\text{C/g}$ ] gemessen:

40

45

Aktivierdauer	[ $\mu\text{C/g}$ ]
30 min	-9
2 Stunden	-17
24 Stunden	-23

50 **Pigmentsynthese:**

Das Pigment wurde, wie in Beispiel 24 beschrieben, synthetisiert, jedoch ohne Zusatz von TBHP. Erhalten wurden 142 Teile eines roten Farblacks.

55

**Beispiel 26**

5 Teile eines C.I. Pigment Red 53:1, welchem bei der Verlackungsreaktion 2 % TBHP zugesetzt worden

waren (zur Pigmentsynthese siehe weiter unten), wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [ $\mu\text{C/g}$ ] gemessen:

5	Aktivierdauer	[ $\mu\text{C/g}$ ]
30 min	-10	
2 Stunden	-26	
24 Stunden	-31	

10

Pigmentsynthese:

15 66,45 Teile 2-Amino-4-methyl-5-chlorbenzolsulfonsäure wurden in 700 Teilen Wasser und 45 Teilen Salzsäure 31 %ig angerührt und bei 20 bis 25 °C durch Zugabe von 54,5 Teilen Natriumnitritlösung diazotiert.

20 Ferner wurden 45 Teile  $\beta$ -Naphthol in 300 Teilen Wasser und 40,8 Teilen Natronlauge bei 20 bis 25 °C gelöst. Diese Lösung ließ man dann innerhalb 1 Stunde zur Diazosuspension zulaufen. Nach beendeter Kupplungsreaktion wurden 3 Teile Tributyl-hexadecylphosphoniumbromid (TBHP) zugegeben und anschließend 40 Teile Bariumchlorid krist. zugesetzt. Durch Anheizen auf 80 bis 85 °C wurde das Produkt verlackt. Es wurde noch 15 Minuten bei 80 bis 85 °C nachgerührt, abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Es wurden 133 Teile eines roten Farblacks erhalten.

25

Beispiel 27 (Vergleichsbeispiel)

5 Teile eines triboelektrisch nicht gezielt beeinflußten C.I. Pigment Red 53:1 wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet.

30 In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [ $\mu\text{C/g}$ ] gemessen:

35	Aktivierdauer	[ $\mu\text{C/g}$ ]
30 min	-25	
2 Stunden	-38	
24 Stunden	-43	

40

Pigmentsynthese:

Das Pigment wurde, wie in Beispiel 26 beschrieben, synthetisiert, jedoch ohne Zusatz von TBHP. 45 Erhalten wurden 130 Teile eines roten Farblacks.

Beispiel 28

50 5 Teile C.I. Pigment Yellow 12, welchem bei der Kupplungsreaktion 4 % TBHP zugesetzt worden waren (zur Pigmentsynthese siehe weiter unten), wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [ $\mu\text{C/g}$ ] gemessen:

55

Aktivierdauer	[ $\mu$ C/g]
30 min	+9
2 Stunden	+2
24 Stunden	-3

5

**10 Pigmentsynthese:**

50.6 Teile 3,3'-Dichlorbenzidin wurden mit 120 Teilen Salzsäure 31 %ig und 250 Teilen Wasser angerührt und in das 3,3'-Dichlorbenzidin-dihydrochlorid überführt. Dann wurde bei 0 bis 5 °C durch Zulauf von 72,7 Teilen einer 38 %igen Natriumnitritlösung in üblicher Weise tetrazotiert. die Tetrazoniumsalzlösung wurde mit 6 Teilen Kieselgur behandelt, anschließend filtriert und die Temperatur auf 10 °C und das Volumen auf 800 Teile eingestellt.

74 Teile Acetessiganilid wurden in 1600 Teilen Wasser angeschlämmt und durch Zugabe von 81 Teilen Natronlauge 33 %ig gelöst. Nach Zugabe von 6,2 Teilen Tributylhexadecylphosphoniumbromid (TBHP) wurde die Kupplungskomponente durch Zulauf von 46 Teilen Eisessig wieder ausgefällt und dann durch Zulauf der Tetrazolösung bei 20 bis 25 °C innerhalb 2 Stunden gekuppelt, wobei der pH-Wert durch gleichzeitigen Zulauf von 6 %iger Natronlauge bei pH 4,5 konstant gehalten wurde. Nach beendeter Kupplungsreaktion wurde noch 15 Minuten bei 90 °C nachbehandelt, abgesaugt, mit Wasser neutral und salzfrei gewaschen und bei 80 °C im Umlaufschrank getrocknet. Erhalten wurden 133 Teile eines gelben Pigmentes.

25

**Beispiel 29 (Vergleichsbeispiel)**

50 5 Teile eines triboelektrisch nicht gezielt beeinflußten C.I. Pigment Yellow 12 wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [ $\mu$ C/g] gemessen:

35

Aktivierdauer	[ $\mu$ C/g]
30 min	-9
2 Stunden	-22
24 Stunden	-39

40

**Pigmentsynthese:**

45 Das Pigment wurde, wie in Beispiel 28 beschrieben, synthetisiert, jedoch ohne Zusatz von TBHP. Erhalten wurden 127 Teile eines gelben Pigmentes.

**Beispiel 30**

50

5 Teile C.I. Pigment Yellow 14, welchem bei der Kupplungsreaktion 5 % TBHP zugesetzt worden waren (zur Pigmentsynthese siehe weiter unten), wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [ $\mu$ C/g] gemessen:

55

5

Aktivierdauer	[ $\mu$ C/g]
30 min	+3
2 Stunden	$\pm 0$
24 Stunden	-1

<sup>10</sup> Pigmentsynthese:

78 Teile 2,4,5-Trichloranilin wurden in Gegenwart von 0,6 Teilen sekundärem Alkylsulfonat (<sup>9</sup>Hostaperm SAS 30) wäßrig kolloid vermahlen. Nach Zugabe von 450 Teilen Salzsäure 31 %ig wurde 5 Stunden nachgerührt und dann rasch bei 0 bis 10 °C durch Zulauf von 72,5 Teilen Natriumnitritlösung 38 %ig diazotiert. Nach 1 Stunde Nachrührzeit mit Nitritüberschuß wurde dieser dann mit etwas Amidosulfonsäure zerstört. Zum Klären wurden noch 5 Teile Kieselgur zugegeben.

110 Teile Naphtol AS-D wurden in 350 Teilen Wasser und 76 Teilen Natronlauge 33 %ig bei 75 bis 80 °C gelöst. Die Lösung wurde mit Eis und Wasser auf 15 °C abgekühlt und das Volumen auf 1,7 l eingestellt. Nach Zugabe von 10 Teilen Tributylhexadecylphosphoniumbromid wurde das Naphtol AS-D durch raschen Zulauf von 86 Teilen Salzsäure 31 %ig gefällt. Die Fällung wurde auf 30 °C angeheizt. Dann ließ man die Diazoniumsalzlösung in 1 Stunde bei 30 °C zulaufen. Es wurde 30 Minuten nachgerührt, dann langsam auf 70 °C angeheizt und ca. 2 Stunden bei 65 bis 70 °C nachgerührt bis kein Überschuß an Diazoniumverbindung mehr vorhanden war. Anschließend wurde abfiltriert, mit Wasser neutral und salzfrei gewaschen und bei 80 °C im Umlaufschrank getrocknet. Erhalten wurden 192 Teile eines roten Pigmentes.

25

**Beispiel 31 (Vergleichsbeispiel)**

5 Teile eines triboelektrisch nicht gezielt beeinflußten C.I. Pigment Red wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet.  
In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [ $\mu$ C/g] gemessen:

35

Aktivierdauer	[ $\mu$ C/g]
30 min	-9
2 Stunden	-17
24 Stunden	-29

40

## Pigmentsynthese:

Das Pigment wurde, wie in Beispiel 30 beschrieben, synthetisiert, jedoch ohne Zusatz von TBHP. Erhalten wurden 182 Teile eines roten Pigmentes.

**Beispiel 32**

50

5 Teile C.I. Pigment Yellow 17, welchem vor der Kupplungsreaktion 4 % TBHP zugesetzt worden waren (zur Pigmentsynthese siehe weiter unten), wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [ $\mu$ C/g] gemessen:

55

5

Aktivierdauer	[ $\mu$ C/g]
30 min	+23
2 Stunden	+14
24 Stunden	+2

## 10 Pigmentsynthese:

Die Herstellung der Tetrazoniumsalzlösung erfolgte analog Beispiel 28 (C.I. Pigment Yellow 12). 86 Teile Acetessig-o-anisidid wurden in 1000 Teilen Wasser angeschlämmt und durch Zugabe von 108 Teilen Natronlauge 33 %ig gelöst. Nach Zugabe einer Lösung von 10 Teilen Harzseife in 30 Teilen Wasser und 6,9 Teilen Tributylhexadecylphosphoniumbromid wurde bei 10 °C die Kupplungskomponente durch Zulauf von 56,6 Teilen Eisessig ausgefällt. Dan wurde in 2 Stunden bei 20 bis 25 °C durch Zulauf der Tetrazonium-Salzlösung gekuppelt, wobei der pH-Wert von pH 6,4 auf pH 3,8 abfiel. Es wurde dann noch auf 90 °C angeheizt, 30 Minuten bei 90 °C nachgerührt, abgesaugt, mit Wasser neutral und salzfrei gewaschen und bei 70 °C im Umlaufschränk getrocknet.  
20 Erhalten wurden 150 Teile eines gelben Pigmentes.

**Beispiel 33 (Vergleichsbeispiel)**

25 5 Teile eines triboelektrisch nicht gezielt beeinflußten C.I. Pigment Yellow 17 wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet.  
In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [ $\mu$ C/g] gemessen:

30

Aktivierdauer	[ $\mu$ C/g]
30 min	-4
2 Stunden	-15
24 Stunden	-26

35

## Pigmentsynthese:

40 Das Pigment wurde, wie in Beispiel 32 beschrieben, synthetisiert, jedoch ohne Zusatz von TBHP. Erhalten wurden 143 Teile eines gelben Pigmentes.

## 45 Beispiel 34

50 5 Teile C.I. Pigment Yellow 81, welchem vor der Kupplungsreaktion 4 % TBHP zugesetzt worden waren (zur Pigmentsynthese siehe weiter unten), wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [ $\mu$ C/g] gemessen:

55

Aktivierdauer	[ $\mu$ C/g]
30 min	+8
2 Stunden	+1
24 Stunden	-1

**Pigmentsynthese:**

80,5 Teile Tetrachlorbenzidin wurden mit 235 Teilen Salzsäure 31 %ig angerührt und bei 0 bis 10 °C durch Zulauf von 90,8 Teilen Natriumnitritlösung 38 %ig rasch tetrazotiert.

5 106 Teile Acetessig-m-xylidid wurden in 2000 Teilen Wasser und 67,5 Teilen Natronlauge 33 %ig gelöst und nach Zugabe von 9 Teilen Tributylhexadecylphosphoniumbromid (TBHP) bei 10 °C mit 52 Teilen Eisessig wieder ausgefällt. Dann wurde in 1 1,2 Stunden bei 15 bis 20 °C durch Zulauf der Tetrazoniumsalzlösung gekuppelt, wobei der pH-Wert durch Zulauf einer 15 %igen Natriumacetatlösung bei pH 3,9 bis 4,0 konstant gehalten wurde. Es wurde 15 Minuten nachgerührt, dann auf 98 °C angeheizt, 30 Minuten bei 10 98 °C nachgerührt, abgekühlt auf 70 °C, abfiltriert, mit Wasser neutral und salzfrei gewaschen und im Umlaufschrank bei 80 °C getrocknet.

Es wurden 192 Teile eines gelben Pigmentes erhalten.

**15 Beispiel 35 (Vergleichsbeispiel)**

5 Teile eines triboelektrisch nicht gezielt beeinflußten C.I. Pigment Yellow 81 (zur Pigmentsynthese siehe weiter unten) wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet.

In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [ $\mu\text{C/g}$ ] gemessen:

20

25

Aktivierdauer	[ $\mu\text{C/g}$ ]
30 min	-1
2 Stunden	-8
24 Stunden	-18

**30 Pigmentsynthese:**

Das Pigment wurde, wie in Beispiel 34 beschrieben, synthetisiert, jedoch ohne Zusatz von TBHP. Erhalten wurden 183 Teile eines gelben Pigmentes.

35

**Beispiel 36**

5 Teile C.I. Pigment Yellow 97, bei dessen Synthese vor der Kupplungsreaktion 4 % TBHP zugesetzt worden waren (zur Pigmentsynthese siehe weiter unten), wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [ $\mu\text{C/g}$ ] gemessen:

45

Aktivierdauer	[ $\mu\text{C/g}$ ]
30 min	+5
2 Stunden	±0
24 Stunden	±0

50

**Pigmentsynthese:**

102,7 Teile Chinonbasesulfanilid (2,5-Dimethoxy-4-phenylsulfamoyl-anilin) wurden mit 115,5 Teilen Salzsäure und 670 Teilen Wasser angerührt und bei 15 °C durch Zulauf von 59 Teilen Natriumnitritlösung 38 %ig diazotiert.

55 100 Teile Naphtol AS-IRG wurden in 500 Teilen Wasser und 54 Teilen Natronlauge 33 %ig gelöst. Nach Klärung ließ man die Lösung in eine 0 °C kalte Lösung aus 670 Teilen Wasser, 35 Teilen Eisessig und 9

Teilen Tributylhexadecylphosphoniumbromid (TBHP) einlaufen. Dann wurde bei 20 °C die Diazoniumsalzlösung zugefügt, wobei durch gleichzeitigen Zulauf von 6 %iger Natronlauge der pH-Wert bei pH 6,1 bis 6,2 konstant gehalten wurde. Die fertige Kupplung wurde dann mit 90 Teilen Natronlauge 33 %ig phenolphthaleinalkalisch gestellt, auf 98 °C angeheizt, 30 Minuten bei 98 °C nachgerührt und nach dem Abkühlen auf

5 70 °C filtriert, mit Wasser neutral und salzfrei gewaschen und bei 80 °C im Umlaufschrank getrocknet. Es wurden 198 Teile eines gelben Pigmentes erhalten.

#### Beispiel 37 (Vergleichsbeispiel)

10

5 Teile eines triboelektrisch nicht gezielt beeinflußten C.I. Pigment Yellow 97 wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet.

In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [ $\mu\text{C/g}$ ] gemessen:

15

Aktivierdauer	[ $\mu\text{C/g}$ ]
30 min	-3
2 Stunden	-10
24 Stunden	-17

20

#### Pigmentsynthese:

25

Das Pigment wurde, wie in Beispiel 38 beschrieben, synthetisiert, jedoch ohne Zusatz von TBHP. Erhalten wurden 189 Teile eines gelben Pigmentes.

#### 30 Beispiel 38

5 Teile eines gelben Azopigmentes, bei dessen Synthese vor der Kupplungsreaktion 4 % TBHP zugesetzt worden waren (zur Pigmentsynthese siehe weiter unten), wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [ $\mu\text{C/g}$ ] gemessen:

40

Aktivierdauer	[ $\mu\text{C/g}$ ]
30 min	-6
2 Stunden	-6
24 Stunden	-6

45

#### Pigmentsynthese:

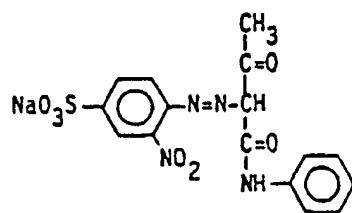
76,5 Teile o-Nitranilin-p-sulfosäure wurden in 105 Teilen Wasser und 124 Teilen Salzsäure 31 %ig suspendiert und nach Abkühlung mit Eis auf 0 °C durch Zugabe von 64,8 Teilen Natriumnitritlösung diazotiert.

66 Teile Acetessiganilid wurden in 850 Teilen Wasser durch Zugabe von 55,5 Teilen Natronlauge 33 %ig gelöst und nach Zugabe von 6 Teilen Tributylhexadecylphosphoniumbromid mit 31,5 Teilen Eisessig wieder ausgefällt. Zu dieser Fällung wurde dann rasch bei 12 bis 15 °C die Diazoniumsalzsuspension

56 zugegeben und durch Einstellen des pH-Wertes mit 400 Teilen Sodalösung 10 %ig auf pH 6 die Kupplungsreaktion zu Ende gebracht.

Es wurde dann auf 80 °C angeheizt, 15 Minuten bei 80 °C nachgerührt, filtriert, gewaschen und bei 70 °C getrocknet. Es wurden 142 Teile eines gelben Pulvers der Formel

5



10

erhalten.

15

**Beispiel 39 (Vergleichsbeispiel)**

5 Teile eines triboelektrisch nicht gezielt beeinflußten gelben Azopigmentes wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einen Toner eingearbeitet.

20

In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende Q/M-Werte [ $\mu\text{C/g}$ ] gemessen:

25

Aktivierdauer	[ $\mu\text{C/g}$ ]
30 min	-8
2 Stunden	-10
24 Stunden	-10

30

**Pigmentsynthese:**

Das Pigment wurde, wie in Beispiel 37 beschrieben, synthetisiert, jedoch ohne Zusatz von TBHP. Erhalten wurden 140 Teile eines gelben Pigmentes.

35

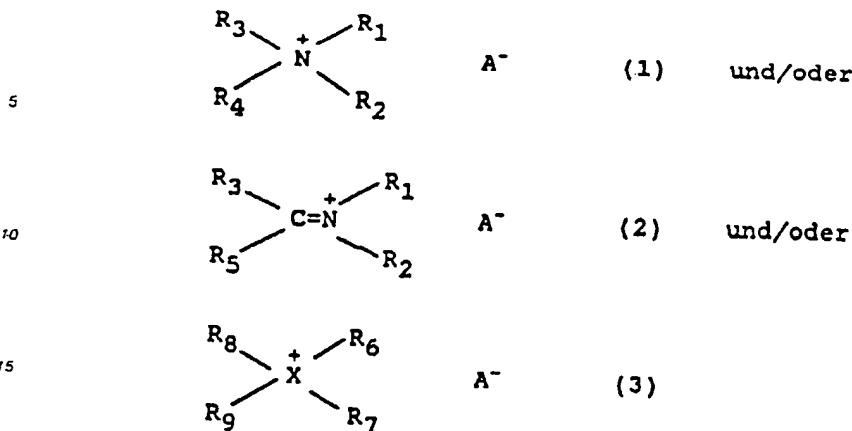
**Ansprüche**

40 1. Verfahren zur gezielten Beeinflussung des triboelektrischen Effekts von Azopigmenten in elektrophotographischen Tonern oder Entwicklern oder in Pulvern zur Oberflächenbeschichtung, dadurch gekennzeichnet, daß den Azopigmenten bei der Kupplungsreaktion, bei der Verlackung oder beim Finish mindestens eine salzartige, kationische Verbindung der allgemeinen Formeln

45

50

55

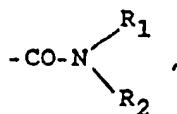


20 zugesetzt wird, worin im Falle der allgemeinen Formeln (1) und (2) R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander Wasserstoffatome, geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen von 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, Oxethylgruppen der allgemeinen Formel -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-R, worin R ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)- oder Acylgruppe und n eine Zahl von 1 bis 10 bedeuten, ein- oder mehrkernige cycloaliphatische Reste von 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, ein- oder mehrkernige aromatische oder araliphatische Reste darstellen, wobei die aliphatischen, araliphatischen und aromatischen Reste durch Hydroxy-, Alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Säureamidgruppen oder Fluor-, Chlor- oder Bromatome, substituiert sein können, R<sub>5</sub> ein Wasserstoff-, Fluor-, Chlor- oder Bromatom oder eine Alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-, Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)- oder primäre Aminogruppe bedeutet, und A<sup>8</sup> das Äquivalent eines Anions darstellt, und wobei R<sub>1</sub> und R<sub>3</sub> Teil eines Ringsystems mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen sein können, das durch 1 oder 2 Heteroatome unterbrochen sein kann und 1 bis 3 Doppelbindungen enthalten kann, und worin im Falle der allgemeinen Formel (3) R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> und R<sub>9</sub> unabhängig voneinander Wasserstoffatome, geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen von 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, Oxethylgruppen der allgemeinen Formel -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-R, worin n eine Zahl von 1 bis 10 oder eine Alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)- oder Acylgruppe darstellen, ferner ein- oder mehrkernige aromatische Reste und/oder araliphatische Reste bedeuten, wobei die aliphatischen, aromatischen und araliphatischen Reste durch Hydroxy-, Alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Säureamidgruppen oder Säureimidgruppen substituiert sein können, wobei die Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- und Arylreste für R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> durch Fluor-, Chlor- oder Bromatome substituiert sein können, und in welcher X ein Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom bedeutet, wobei für den Fall, daß X ein Arsen- oder Antimonatom darstellt, mindestens einer der Reste R<sub>6</sub> bis R<sub>9</sub> kein Wasserstoffatom darstellt und A<sup>-</sup> das Äquivalent eines Anions bedeutet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den dort angegebenen allgemeinen Formeln 1, 2 und 3 R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> unabhängig voneinander Wasserstoffatome, geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen von 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, Oxethylgruppen der allgemeinen Formel -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-R, worin R ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-, Acetyl-, Benzoyl- oder Naphthoylgruppe, und n eine Zahl von 1 bis 4 bedeuten, ferner Cyclopentyl- oder Cyclohexylgruppen, Phenyl-, 1-Naphthyl-, 2-Naphthyl-, Tollyl-, Biphenyl- oder Benzylreste, wobei die genannten aliphatischen, araliphatischen und aromatischen Reste durch Hydroxyl-, Alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-, N-Monoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-amino-, N,N-Dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-amino-, Phthalimid- oder Naphthalimidgruppen, Fluor-, Chlor- oder Bromatome substituiert sein können, bedeuten, R<sub>5</sub> ein Wasserstoff-, Fluor-, Chlor- oder Bromatom oder eine Alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-, Alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)- oder primäre Aminogruppe bedeutet, und A<sup>-</sup> das Äquivalent eines anorganischen Anions darstellt, und wobei R<sub>1</sub> und R<sub>3</sub> als Teil eines Ringsystems ein Pyridin- oder Piperidinsalz oder ein Derivat davon sein können, und wobei im Fall der allgemeinen Formel (3) R<sub>6</sub> bis R<sub>9</sub> unabhängig voneinander Wasserstoffatome, geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen von 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, Oxethylgruppen der allgemeinen Formel -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-R, worin n eine Zahl von 1 bis 4 und R ein Wasserstoffatom, eine Alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-, Acetyl-, Benzoyl- oder Naphthoylgruppe darstellen, ferner Phenyl-, 1-Naphthyl-, 2-Naphthyl-, Tollyl-, Biphenyl- oder Benzylreste bedeuten, wobei die genannten aliphatischen, aromatischen und araliphatischen Reste durch Hydroxy-, Alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-, Monoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-amino-, Dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-amino-, aliphatische Säureamidgruppen der Formel

mein -CO-NH-R<sub>1</sub> oder

5



- 10 worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> Alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)-gruppen bedeuten, ferner durch Phthalimid- oder Naphthalimidgruppen substituiert sein können, wobei die genannten Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- und Aryreste für R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> durch Fluor-, Chlor- oder Bromatome substituiert sein können, und in welcher X ein Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom bedeutet, wobei für den Fall, daß X ein Arsen- oder Antimonatom bedeutet, mindestens einer der Reste R<sub>5</sub> bis R<sub>9</sub> kein Wasserstoffatom darstellt, und A<sup>-</sup> das Äquivalent eines anorganischen Anions darstellt.
- 15 3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die salzartigen, kationischen Verbindungen in einer Menge von etwa 0,05 bis etwa 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das mit der salzartigen, kationischen Verbindung versehene Pigment, zugesetzt werden.
- 20 4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die salzartigen, kationischen Verbindungen in einer Menge von etwa 1 bis etwa 8 Gewichtsprozent, bezogen auf das mit der salzartigen kationischen Verbindung versehene Pigment, zugesetzt werden.
- 25 5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die salzartigen, kationischen Verbindungen eine Löslichkeit von >10 g/l Wasser oder Medium bei 20 °C aufweisen.
- 30 6. Verwendung der nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 mit den salzartigen, kationischen Verbindungen versehenen Azopigmente zur Herstellung von Tonern oder Entwicklern, die zum elektrophotographischen Kopieren bzw. Vervielfältigen von Vorlagen oder zum Drucken von elektronisch, optisch oder magnetisch gespeicherten Informationen oder im Colorproofing eingesetzt werden.
- 35 7. Verwendung der nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 mit den salzartigen, kationischen Verbindungen versehenen Azopigmente zur Herstellung von Pulvern oder Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk eingesetzt werden.

35

40

45

50

55